

Appl. No: **DE19922268A1**
Inventor: **Gatschke, Gert**
Filed: **1999-05-06**
Title: **Process of Preparation of Pearl-Shaped, Highly Porous Adsorbent Polymers**

Abstract:

The invention relates to a process of the preparation of pearl-shaped, highly porous adsorbent polymers, obtained by radical polymerization of a mixture comprising divinylbenzene (2 to 80 weight percent divinylbenzene), ethylvinylbenzene, and other monomers in a dispersion or suspension polymerization in the presence of at least one polymerisation initiator and 0.5 to 100 volume percent, with respect to the volume sum of the monomer mixture, of an inert organic substance or a mixture of inert organic substances, having a solubility parameter between 6 and $12 \text{ cal}^{0.5} \text{ cm}^{-1.5}$.

Field of the Invention

During the last years, synthetic pearl-shaped adsorbent polymers on the basis of styrene-divinylbenzene-copolymers, have been increasingly used for the removal of organic pollutants such as phenols, chlorinated hydrocarbons, or nitro compounds, from industrial sewage. These sorbents are highly porous materials with a large specific surface area having a number of advantages over good activated charcoal for water purification:

- higher adsorption capacity, especially at high pollutant concentrations
- better regenerateability (lower energy input than for activated charcoal)
- better mechanical and chemical stability
- more effective and less energy consuming recycling of the adsorbed substances.

When the adsorptive capacity of the applied adsorbent polymers is exhausted, adsorbent polymers can be regenerated using known procedures. For example, the adsorbed substances can be removed thermally. Removal using other gases such as water vapour is also possible. Related methods are known (Acta hydrochim. hydrobiol. 19 (1991), 675-682, Chem. Techn. 42, August (1990), 335-338).

Adsorbent polymers can be used as an adsorbent for the adsorption of a multitude of liquid phases. In this context, the term „liquid phase“ can include homogeneous solutions, emulsions, dispersions, liquids with dissolved gases, and similar mixtures. In this case a fluid serves as a carrier phase from which the substances are adsorbed by the adsorbent polymers.

After separation of the adsorbent and the fluid the adsorbed compounds can be released by a suitable method such as heating, washing, or elution. In the adsorption of organic compounds from water the adsorbent polymers exhibit highly selective adsorptive properties. Hence they can be applied well for the purification of industrial sewage or laboratory sewage.

Apart from the purification of fluids, adsorbent polymers can also be used for the isolation of organic compounds from fluids or mixtures of fluids. Here, the objective is to isolate and extract organic compounds – partly strongly diluted – present next to many other constituents in a fluid or in a mixture of fluids. In this case the highly selective adsorption on adsorbent polymers can be applied advantageously to isolate especially organic compounds from a multitude of possibly similar compounds in a fluid.

Preferably, organic compounds are isolated from aqueous fluids. Especially, these can also be pharmaceutically active compounds which can be isolated from their mother lye after preparation.

Characteristics of Known Technical Solutions

Technically, adsorbent polymers are prepared according to a one-step or two-step process, respectively.

The one-step process leads to low to medium porous materials, so called latently porous adsorbent polymers, having specific surface areas from 300 to 600 m²/g.

The two-step process leads to highly porous materials with specific surface areas from 800 to 1200 m²/g.

Highly porous adsorbent polymers are presently prepared exclusively according to the two-step process. During the first step styrene is copolymerized by suspension polymerization with small amounts of divinylbenzene (2–8%) without the addition of inert organic substances. These pre-products belong to the so-called genuine gel type, i.e. they were created by copolymerization of styrene with divinylbenzene without the help of inert organic substances of mixtures of inert organic substances.

The first step leads to insoluble, hard, pearl-shaped styrene-divinylbenzene-copolymers, which can swell differently in various organic solvents depending on the amount of crosslinker (amount of divinylbenzene).

In the second step the weakly crosslinked styrene-divinylbenzene-copolymer is post-crosslinked under suitable conditions. Generally, the post-crosslinking is conducted with the help of monochlorodimethylether. The styrene-divinylbenzene-copolymer is partly chloromethylated in a preceding step and simultaneously or in a separate downstream process post-crosslinked with „itself“, i.e. with other aromatic units of the polymer (US 4572905, US 4675309, AT 359980, DD 249703, DD 292850).

DE 4215741 uses the known method of chloromethylation and simultaneous or downstream post-crosslinking with monochlorodimethylether for the post-crosslinking of dispersion or

suspension polymers comprising styrene, ethylstyrene, and divinylbenzene, whereby these starting materials were produced by radical polymerization of the monomer mixture in the presence of one or multiple inert organic substances. Pre-products of genuine gel type with a divinylbenzene content between 0.1 and 8.0 wt% are not used but mainly styrene-ethylstyrene-divinylbenzene-copolymers with a divinylbenzene content between 2 and 17 wt%, produced in the presence of selected inert organic substances.

Latently porous adsorbent polymers are prepared in a one-step process, generally by suspension polymerization of styrene or other monomers with divinylbenzene as a crosslinker in the presence of inert organic substances. Inert organic substances are solvents or precipitants which are not in the polymerization process during the radical suspension polymerization.

The inert organic substances are removed from the polymer after polymerization and they are responsible for the degree of porosity in conjunction with the amount of crosslinker (amount of divinylbenzene).

Depending on the process, medium to highly porous adsorbent polymers are obtained, having distinctive adsorptive power to polar and nonpolar organic compounds. The inert organic substances are described in patents as precipitants, solvents, porogens, pore regulator, active ingredient, volatile agent, functional material etc. They are used as a solvent for the monomers and as a precipitant for the created polymers.

Aliphatic and aromatic hydrocarbons, alcohols, esters, ketones, and soluble polymers are generally used as inert organic substances. In this process the porosity and therefore the size of the specific surface area can be controlled by the kind and composition of the inert organic substances (Ulbricht, J., Grundlagen der Synthese von Polymeren, Akademieverlag Berlin 1978, 86–87, Elias, H.-G., Makromoleküle, Hüthig und Wepf Verlag Basel Heidelberg 1975, 608–610). The use of pore regulators such as isopropylalcohol, ethanol, toluene, heptane, and cyclohexane, in suspension polymerization has already been described in 1957 by US 2809943. Alcohols with good water solubility were used in part as well.

US 3509078 describes materials such as polyethyleneglycol and US 3989649 describes paraffine wax for the preparation of pores. After the polymerization, these polymer materials are removed from the matrix by solvent extraction.

For the preparation of pores US 3637535 describes benzene and DE 3000596 describes aromatic hydrocarbons such as toluene, ethylbenzene, xylol, diethylbenzene, dodecylbenzene, hexane, octane, dodecane, propylalcohol, butylalcohol, n-amylalcohol, isoamylalcohol, ethylene glycol, polyethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, nitromethane, nitroethane. Here, water-miscible alcohols were used as well.

The use of an inert organic solvent is preferred in the preparation of porous, granular polymers that are used as filler materials for GPC and for porous ion exchange resin matrices.

The use of halogenated organic substances as hydrophobic, oil phase creating fluids is described for reverse suspension polymerization.

DE 3324835 and DE 3312424 describe water-immiscible organic substances as polymerization solvents which can be easily separated from the hydrophilic copolymerisate. The use of organic substances is described, especially hydrocarbons such as Cyclohexane, n-Pentane, n-Hexane, n-Heptane, i-Octane, technical hydrocarbon mixtures, Toluene, Xylene, and halogenated hydrocarbon mixtures such as chlorobenzol or o-Dichlorbenzol.

The above process either describe the preparation of weakly crosslinked styrene-divinylbenzene-copolymers (divinylbenzene content up to wt17%) in a dispersion or suspension polymerization in the presence of inert organic substances (pore regulator) or the preparation of hydrophilic, crosslinked polymers in a reversed suspension polymerization in the presence of inert organic substances as the polymerization solvent. The patents do not describe the preparation of pearl-shaped highly porous adsorbent polymers with divinylbenzene contents up to 80 wt% in a dispersion or suspension polymerization in the presence of inert organic substances (pore regulator). According to previous findings the influence of inert organic substances in dispersion or suspension polymerization on the size of specific surface area of latent porous adsorbent polymers has been determined for a number of inert organic substances or mixtures of inert organic substances only experimentally.

From the literature it is known that the specific surface area of porous polymer materials significantly depends on the kind and compositions of inert organic substances used during their preparation. In general, solvents are thought to create small pores and precipitants are thought to create large pores (Angew. Makromol. Chem. 164 (1988), 45–58, Angew. Makromol. Chem. 126 (1984), 39–50). Statements on the solubility of polymers in inert organic substances (solvents, precipitants) can often be made using the concept of solubility parameters.

Solubility parameters can be determined experimentally for every substance and they are known for most solvents and many polymers (Elias, H.-G., Makromoleküle, Hüthig und Wepf Verlag Basel Heidelberg 1975, 174–183).

The following overview (table) shows solubility parameters, boiling points, and the solubility in water for a number of common organic substances, taken from the literature:

Solubility parameters, boiling points, and the solubility in water for a number of common organic substances

Solvent	Solubility Parameter [cal ^{0.5} cm ^{-3/2}]	Solubility in H ₂ O at 20 °C [g/l]	Kp [°C]
Benzene	9,2	0,7	80,1
Benzyl alcohol	12,1	40,0	205,0
Chloroform	9,3	8,0	61,2
Cyclohexane	8,2		80,8
Cyclohexanol	11,4	36,0	160,0
Cyclohexanone	9,9	80,0	155,0
Decan	6,6		174,0
Dichlorethane	9,8	8,0	83,0
Dodecan	7,9		216,0
Dodecanol	9,8		150,0 (27 hPa)
Butyl acetate	8,5	23,0	126,0
Heptane	7,4		98,4
Methylcyclohexane	7,8	0,1	100,0
Methylene chloride	9,7		40,0
Pentan	7,0		36,2
Tetrachlormethane	8,6	0,8	76,0
Toluene	8,9	0,05	110,6
Xylene	8,8		ca. 141

The solubility parameter of mixtures of organic substances can be calculated according to the following equation:

$$\delta_M = \frac{x_1 V_1 \delta_1 + x_2 V_2 \delta_2}{x_1 V_1 + x_2 V_2}$$

V_1, V_2 = Mole volume of organic substance 1 and organic substance 2

x_1, x_2 = Mole fraction of organic substance 1 and organic substance 2

According to current knowledge, there is need for a way to specifically adjust the size of specific surface area of latent porous adsorbent polymers by variation of the inert organic substance or mixture of inert organic substances, even before the beginning of the dispersion or suspension polymerization. The influence of known as well as of so far unused inert organic substances or mixtures of inert organic substances on the specific surface area of latent porous adsorbent polymers should be determinable. The objective of the invention is concluded from the state of art.

Objective of the Invention

The objective of the invention is the preparation of pearl-shaped, highly porous adsorbent polymers, whose value of specific surface area can be specified before the beginning of the dispersion or suspension polymerization.

Detailed Description of the Invention

The task of the invention is to provide a process – based on a monomer mixture comprising divinylbenzene (2 to 80 weight percent divinylbenzene), ethylvinylbenzene, and other monomers in a radical dispersion or suspension polymerization, in the presence of at least one polymerization initiator and 0.5 to 100 volume percent, with respect to the volume sum of the monomer mixture, of one or multiple inert organic substances or a mixture of inert organic substances – which complies with the objective of the invention.

A process has been developed, which is different from other known processes, in that a method is provided for the preparation of pearl-shaped, highly porous adsorbent polymers, which allows to specify the value of specific surface area of the adsorbent polymer before the radical dispersion or suspension polymerization, by the selective use of inert organic substances or mixtures of inert organic substances.

The task is solved according to the invention by conducting the known process of dispersion or suspension polymerization of a monomer mixture comprising divinylbenzene (20 to 80 wt%), ethylvinylbenzene and other monomers e.g.

- ethylene-halogen derivatives: vinyl chloride, vinyl bromide, vinyl fluoride, vinylidene chloride, tetrafluor ethylene, chlorotrifluor ethylene, vinyl benyl chloride,
- styrene and styrene derivatives: o-, m-, and p-methyl styrene, o-, m-, and p-ethyl styrene, o-, m-, and p-chloro styrene, m- and p-bromo styrene cyanostyrene, o-, m-, and p-amino styrene, hydroxy styrene,
- vinyl ketone derivatives: methyl vinyl ketone, phenyl vinyl ketone, divinyl ketone, croton aldehyde, acroleine, methacroleine, dimethyl ketene,
- acrylamide and methacrylamide derivatives: acryl amide, N-(1,1-dimethyl-3-oxobuthyl)-acrylamide, methacrylamide, acryl piperazine,
- acryl and methacrylnitrile derivatives: acrylnitrile, methacrylnitrile,

- divinyl ketone, divinyl ether
- diphenyl ethylene, vinyl naphthalene, vinyl toluene, divinyl toluene, divinyl xylene, divinyl naphthalene, trivinyl benzene, divinyl diphenylene ether, etc.

in the presence of at least one polymerization initiator such as 2,2'-azo-di-isobutyro nitrile (AIBN) or dibenzoyl peroxide, and 0.5 to 100 volume percent, with respect to the volume sum of the monomer mixture, of an inert organic substance with a defined solubility parameter or a mixture of inert organic substances with defined solubility parameters.

It has been surprisingly found that the specific surface area of porous materials can be significantly influenced by the miscibility with water and by the solubility parameter of the inert organic substances used in the dispersion or suspension polymerization.

The specific surface area of the adsorbent polymers can be plotted as a function of the solubility parameter of the used inert organic substance (Fig. 1). Based on this correlation, predictions can be made about the influence of as yet unused inert organic substances or mixtures of inert organic substances, on the expected specific surface area of the adsorbent polymers.

Furthermore, the proposed dependency allows to conclude that high specific surface area of the adsorbent polymer can be expected in the presence of inert organic substances or mixtures of inert organic substances, whose solubility parameter is in the range from $7.5-10.0 \text{ cal}^{0.5}\text{cm}^{-1.5}$. Adsorbent polymers with a specific surface area of $700 \text{ m}^2/\text{g}$ were prepared with the new process.

For the first time, the new process opens the possibility in radical dispersion or suspension polymerization based on a monomer mixture comprising divinylbenzene (2 to 80 weight percent divinyl benzene), ethylvinylbenzene, and other monomers in the presence of at least one polymerization initiator and 0.5 to 100 volume percent, with respect to the volume sum of the monomer mixture, of one or multiple inert organic substances or a mixture of inert organic substances with known solubility parameters, to prepare adsorbent polymers whose amount of specific surface area can be adjusted arbitrarily, and which provide distinct adsorptive properties to many organic substances as well as good osmotic and mechanical stability.

All following examples serve for the description of the invention without narrowing its claims. All percentage values are weight percentages if not stated otherwise.

Examples of Embodiments

Example 1

...

Claims

1. The invention relates to a process of the preparation of pearl-shaped, highly porous adsorbent polymers, obtained by radical polymerization of a mixture comprising divinylbenzene (2 to 80 weight percent divinylbenzene), ethylvinylbenzene, and other monomers in a dispersion or suspension polymerization in the presence of at least one polymerisation initiator and 0.5 to 100 volume percent, with respect to the volume sum of the monomer mixture, of an inert organic substance having a defined solubility parameter, or a mixture of inert organic substances having a defined solubility parameter.
2. Adsorbent polymers according to claim 1, where the monomer mixture used for the radical polymerization in the dispersion or suspension polymerization comprises divinylbenzene (2 to 80 weight percent divinylbenzene), ethylvinylbenzene, and other monomers.
3. Adsorbent polymers according to one of claims 1 or 2 obtained by conducting the radical polymerization in the dispersion or suspension polymerization in the presence of 0.5 to 100 volume percent, with respect to the volume sum of the monomer mixture, of an inert organic substance having a defined solubility parameter.
4. Adsorbent polymers according to one of claims 1 or 2 obtained by conducting the radical polymerization in the dispersion or suspension polymerization in the presence of 0.5 to 100 volume percent, with respect to the volume sum of the monomer mixture, of a mixture of inert organic substances having a defined solubility parameter.
5. Adsorbent polymers according to one of claims 1 to 4 obtained by conducting the radical polymerization in the dispersion or suspension polymerization in the presence of 0.5 to 100 volume percent, with respect to the volume sum of the monomer mixture, of an inert organic substance having a solubility parameter between 6 and $12 \text{ cal}^{0.5} \text{ cm}^{-1.5}$.
6. Adsorbent polymers according to one of claims 1 to 4 obtained by conducting the radical polymerization in the dispersion or suspension polymerization in the presence of 0.5 to 100 volume percent, with respect to the volume sum of the monomer mixture, of a mixture of inert organic substances, having a solubility parameter between 6 and $12 \text{ cal}^{0.5} \text{ cm}^{-1.5}$.
7. Adsorbent polymers with high specific surface area according to one of claims 1 to 6 obtained by conducting the radical polymerization in the dispersion or suspension polymeri-

zation in the presence of 0.5 to 100 volume percent, with respect to the volume sum of the monomer mixture, of an inert organic substance or a mixture of inert organic substances having a solubility parameter between 7.5 and 10 $\text{cal}^{0.5}\text{cm}^{-1.5}$.

19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 199 22 268 A 1**

51 Int. Cl.⁷:
B 01 J 20/26
B 01 J 20/28
C 08 F 212/36

21 Aktenzeichen: 199 22 268.1
22 Anmeldetag: 6. 5. 1999
43 Offenlegungstag: 9. 11. 2000

DE 199 22 268 A 1

71 Anmelder:
Gatschke, Gert, 10318 Berlin, DE

72 Erfinder:
gleich Anmelder

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zur Herstellung von perlenförmigen, hochporösen Adsorberpolymeren

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von perlenförmigen, hochporösen Adsorberpolymeren, erhältlich durch radikalische Polymerisation eines Gemisches, bestehend aus Divinylbenzen (2 bis 80 Gewichtsprozent Divinylbenzen), Ethylvinylbenzen und anderen Monomeren in einer Dispersions- oder Suspensionspolymerisation in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators und 0,5 bis 100 Volumenprozent, bezogen auf die Volumensumme des Monomergemisches, einer inerten, organischen Substanz oder einer Mischung inerten, organischer Substanzen mit einem Löslichkeitsparameter zwischen 6 und 12 cal^{0,5}cm^{-1,5}.

DE 199 22 268 A 1

Beschreibung

Anwendungsgebiet der Erfindung

- 5 In den letzten Jahren werden zur Entfernung von organischen Schadstoffen, wie z. B. Phenole, chlorierte Kohlenwasserstoffe oder Nitroverbindungen aus industriellen Abwässern zunehmend synthetische, perlförmige Adsorberpolymere auf der Basis von Styren-Divinylbenzen-Copolymeren eingesetzt. Diese Sorbentien sind hochporöse Materialien mit einer großen spezifischen Oberfläche, die eine Reihe von Vorteilen gegenüber guten Wasserreinigungskohlen aufweisen:
- 10
- größere Adsorptionskapazität, vorwiegend im Bereich hoher Schadstoffkonzentrationen,
 - bessere Regenerierbarkeit (geringerer Energieaufwand als bei Aktivkohle),
 - bessere mechanische und chemische Stabilität,
 - effektives und energie günstiges Recycling der adsorbierten Substanzen.

- 15 Ist die Adsorptionskapazität der eingesetzten Adsorberpolymere erschöpft, so können die Adsorberpolymere nach bekannten Verfahren regeneriert werden. Beispielsweise können die adsorbierten Substanzen thermisch entfernt werden. Auch eine Entfernung mit Hilfe anderer Gase, wie Wasserdampf ist möglich. Entsprechende Verfahren sind bekannt. (Acta hydrochim. hydrobiol. 19 (1991), 675-682, Chem. Techn. 42, August (1990), 335-338).

- 20 Die Adsorberpolymere können als Adsorptionsmittel zur Adsorption aus einer Vielzahl von Flüssigphasen verwendet werden. Der Ausdruck "Flüssigphase" kann dabei homogene Lösungen, Emulsionen, Dispersionen, Flüssigkeiten, die Gase gelöst enthalten, und ähnliche Gemische einschließen. Eine Flüssigkeit dient dabei als Trägerphase, aus der Substanzen von den Adsorberpolymeren adsorbiert werden.

- Die adsorbierten Verbindungen können dabei nach Trennung des Adsorptionsmittels von der Flüssigkeit durch geeignete Verfahren, beispielsweise durch Erhitzen, Auswaschen oder Eluieren freigesetzt werden. Die Adsorberpolymere zeigen bei der Adsorption von organischen Wasserinhaltsstoffe hochselektive Adsorptionseigenschaften. Somit können sie sehr gut zur Reinigung von Industrieabwässern oder Laborabwässern eingesetzt werden.
- 25

- Die Adsorberpolymere können neben der Reinigung von Flüssigkeiten auch zur Isolierung von organischen Verbindungen aus Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemischen eingesetzt werden. Hierbei ist das Ziel die Isolierung und Gewinnung von organischen Verbindungen, die teilweise stark verdünnt und neben vielen anderen Bestandteilen in Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemischen vorliegen. Hierbei kann die hochselektive Adsorption an Adsorberpolymeren vorteilhaft eingesetzt werden, um speziell organische Verbindungen aus einer Vielzahl von gegebenenfalls ähnlichen organischen Verbindungen in einer Flüssigkeit zu isolieren.
- 30

- Bevorzugt werden dabei die organischen Verbindungen aus wäßrigen Flüssigkeiten isoliert. Es handelt sich insbesondere auch um pharmazeutischen Wirkstoffen, die aus den bei ihrer Herstellung anfallenden Mutterlaugen isoliert werden.
- 35

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

- In der Technik werden Adsorberpolymere nach einem ein- bzw. zweistufigen Verfahren hergestellt.
- Das einstufige Verfahren liefert niedrig bis mittelhochporöse Materialien, die so genannten latent porösen Adsorberpolymere mit spezifischen Oberflächen von 300 bis 600 m²/g.
- 40

- Das zweistufige Verfahren liefert die hochporösen Materialien mit spezifischen Oberflächen von 800 bis 1200 m²/g. Hochporöse Adsorberpolymere werden zur Zeit ausschließlich nach einem zweistufigen Verfahren hergestellt. In der ersten Stufe wird das Styren mit geringen Mengen von Divinylbenzen (2-8%) ohne Zusatz inerter, organischer Substanzen durch eine Suspensionspolymerisation copolymerisiert. Diese Vorprodukte gehören zum sogenannten echten Geltyp, d. h. sie sind durch Copolymerisation von Styren mit Divinylbenzen ohne Zuhilfenahme von inerten, organischen Substanzen oder Mischungen inerter, organischer Substanzen entstanden.
- 45

- Im Ergebnis der ersten Stufe erhält man unlösliche, feste perlförmige Styren-Divinylbenzen-Copolymere, die je nach Vernetzeranteil (Divinylbenzen-Anteil) in verschiedenen organischen Lösungsmitteln unterschiedlich stark quellen.

- In der zweiten Stufe wird das schwach vernetzte Styren-Divinylbenzen-Copolymer unter geeigneten Bedingungen nachvernetzt. Die Nachvernetzung wird allgemein unter Zuhilfenahme von Monochlordimethylether durchgeführt. Dabei wird das Styren-Divinylbenzen-Copolymer in einem vorgelagerten Schritt teilchlormethyliert und gleichzeitig oder in einem getrennten nachgelagerten Schritt "mit sich selbst", d. h. mit anderen aromatischen Einheiten des Polymers nachvernetzt (US-PS 4572905, US-PS 4675309, AT-PS 359980, DD-PS 2 49 703, DD-PS 292 850).
- 50

- In dem Patent DE-PS 42 15 741 wird das bereits bekannte Verfahren der Chlormethylierung und gleichzeitigen oder nachgestellten Nachvernetzung mit Monochlordimethylether auf Dispersions- oder Suspensionspolymere, bestehend aus Styren, Ethylstyren und Divinylbenzen angewendet, wobei jedoch diese einzusetzenden Ausgangsprodukte durch radikalische Polymerisation der Monomergemische in Gegenwart einer oder mehrerer inerter, organischer Substanzen hergestellt worden sind. Es werden nicht Vorprodukte des echten Geltyps mit Divinylbenzen-Gehalten zwischen 0,1 und 8,0 Gew.-% eingesetzt, sondern hauptsächlich Styren-Ethylstyren-Divinylbenzen-Copolymere mit Divinylbenzen-Gehalten zwischen 2 und 17 Gew.-%, hergestellt in Gegenwart von ausgewählten inerten, organischen Substanzen.
- 55

- Latent poröse Adsorberpolymere werden in einem einstufigen Verfahren, im allgemeinen durch Suspensionspolymerisation von Styren oder anderen Monomeren mit Divinylbenzen als Vernetzungsmittel in Gegenwart inerter, organischer Substanzen hergestellt. Inerte, organische Substanzen sind Lösungsmittel oder Fällungsmittel, die während der radikalischen Suspensionspolymerisation in dem Polymerisationsprozeß nicht einbezogen werden.
- 60

- Die inerten, organischen Substanzen werden nach der Polymerisation wieder aus dem Polymeren entfernt und sind zusammen mit dem Vernetzeranteil (Divinylbenzen-Anteil) für den Grad der Porosität verantwortlich.

- Dabei entstehen je nach Verfahrensweise mittel- bis hochporöse Adsorberpolymere mit einer ausgeprägten Adsorptionskraft gegenüber polaren und unpolaren organischen Verbindungen. Die inerten, organischen Substanzen werden in

den Patenten als Fällungsmittel, Lösungsmittel, Porogen, Porenregulator, aktiver Bestandteil, flüchtiges Agents, funktionales Material usw. beschrieben. Sie dienen als Lösungsmittel für die Monomere und als Fällungsmittel für die entstandenen Polymere.

Als inerte, organische Substanzen werden allgemein eingesetzt: aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ester, Ketone und lösliche Polymere. Bei diesem Verfahren ist die Porosität und damit auch die Größe der spezifischen Oberfläche durch die Art und Zusammensetzung der inerten, organischen Substanzen steuerbar (Ulbricht, J., Grundlagen der Synthese von Polymeren, Akademie-Verlag Berlin 1978, 86–87; Elias, H.-G., Makromoleküle, Hüthig und Wepf Verlag Basel Heidelberg 1975, 608–610.) Schon 1957 wurde in der Patentschrift US-PS 2809943 der Einsatz von Porenregulatoren, wie z. B. Isopropylalkohol, Ethanol, Toluol, Heptan und Cyclohexan in der Suspensionspolymerisation beschrieben. Dabei wurden auch zum Teil Alkohole mit guter Löslichkeit in Wasser eingesetzt.

In dem Patent US-PS 3509078 werden polymere Materialien wie z. B. Polyethylenglykol und in dem Patent US-PS 3989649 Paraffinwachs zur Darstellung der Poren verwendet. Die polymeren Materialien wurden nach der Polymerisation durch Lösungsmittelextraktion aus der Matrix entfernt.

In dem Patent US-PS 3637535 wurde Benzin und in dem Patent DE-PS 30 00 596 aromatische Kohlenwasserstoffen zur Darstellung der Poren verwendet, wie z. B.: Toluol, Ethylbenzen, Xylol, Diethylbenzen, Dodecylbenzen, Hexan, Octan, Dodecan, Propylalkohol, Butylalkohol, n-Amylalkohol, Isoamylalkohol, Ethylenglykol, Polyethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Nitromethan, Nitroethan verwenden wurden. Auch hier wurden mit Wasser mischbare Alkohole eingesetzt.

Die Verwendung eines inerten, organischen Lösungsmittels wird besonders bei der Herstellung poröser, granularer Polymerer, die als Füllstoffe für GPC und für poröse Ionenaustauscherharzmatrices verwendet werden, bevorzugt.

In der umgekehrten Suspensionspolymerisation wird der Einsatz von halogenhaltigen, organischen Substanzen als hydrophobe, die Ölphase bildende Flüssigkeiten beschrieben.

In den Patenten DE-PS 33 24 835 und DE-PS 33 12 424 werden mit Wasser nicht mischbare, organische Substanzen als Polymerisationslösungsmittel verwendet, die von dem hydrophilen Copolymerisat leicht abgetrennt werden können. Es wird der Einsatz von organische Substanzen, insbesondere Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Cyclohexan, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, i-Octan, technische Kohlenwasserstoffgemische, Toluol, Xylol und halogenierte Kohlenwasserstoffgemische, wie z. B. Chlorbenzol oder o-Dichlorbenzol beschrieben.

Die genannten Verfahren beschreiben entweder die Darstellung gering vernetzter Styren-Divinylbenzen-Copolymere (Divinylbenzengehalt bis 17 Gew.-%) in einer Dispersions- oder Suspensionspolymerisation, in Gegenwart von inerten, organischen Substanzen (Porenregulator) oder die Darstellung hydrophiler, vernetzter Polymere in einer umgekehrten Suspensionspolymerisation in Gegenwart inerten, organischer Substanzen als Polymerisationslösungsmittel. In den Patenten wird nicht die Herstellung perlentbrmiger, hochporöser Adsorberpolymere mit Divinylbenzengehalten bis 80 Gew.-%, in einer Dispersions- oder Suspensionspolymerisation in Gegenwart von inerten, organischen Substanzen (Porenregulator) beschrieben. Nach bisherigen Erkenntnissen wurde der Einfluß inerten, organischer Substanzen in der Dispersions- oder Suspensionspolymerisation auf die Größe der spezifischen Oberfläche der latent porösen Adsorberpolymere für eine Reihe von inerten, organischen Substanzen oder Mischungen inerten, organischer Substanzen nur experimentell ermittelt.

Aus der Literatur ist bekannt, daß die spezifische Oberfläche poröser Polymermaterialien ganz entscheidend von der Art und Zusammensetzung der bei ihrer Herstellung verwendeten inerten, organischen Substanzen abhängig ist. Dabei werden ganz allgemein Lösungsmittel für die Bildung kleiner Poren und Fällungsmittel für die Bildung großer Poren verantwortlich gemacht (Angew. Makromol. Chem. 164 (1988), 45–58; Angew. Makromol. Chem. 126 (1984), 39–50) Aussagen über die Löslichkeit der Polymere in inerten, organischen Substanzen (Lösungsmittel, Fällungsmittel) sind in vielen Fällen mit dem Konzept der Löslichkeitsparameter möglich.

Die Löslichkeitsparameter können für jede Substanz berechnet oder experimentell bestimmt werden und sind für die meisten Lösungsmittel und vieler Polymere bekannt (Elias, H.-G., Makromoleküle, Hüthig und Wepf Verlag Basel Heidelberg 1975, 174–183).

In der folgenden Übersicht (Tabelle) sind aus der Literatur für einige gebräuchliche organisch Substanzen die Löslichkeitsparameter, die Siedepunkte und die Löslichkeit in Wasser entnommen worden:

Tabelle

Löslichkeitsparameter, Wasserlöslichkeit und Siedepunkte gebräuchlicher organischer Substanzen

Lösungsmittel	Löslichkeitsparameter [cal ^{0,5} cm ^{-3/2}]	Löslichkeit in H ₂ O bei 20°C [g/l]	Kp [°C]
Benzen	9,2	0,7	80,1
Benzylalkohol	12,1	40,0	205,0
Chloroform	9,3	8,0	61,2
Cyclohexan	8,2		80,8
Cyclohexanol	11,4	36,0	160,0
Cyclohexanon	9,9	80,0	155,0
Decan	6,6		174,0
Dichlorethan	9,8	8,0	83,0
Dodecan	7,9		216,0
Dodecanol	9,8		150,0 (27hPa)
Essigsäurebutylester	8,5	23,0	126,0
Heptan	7,4		98,4
Methylcyclohexan	7,8	0,1	100,0
Methylenchlorid	9,7		40,0
Pentan	7,0		36,2
Tetrachlormethan	8,6	0,8	76,0
Toluol	8,9	0,05	110,6
Xylol	8,8		ca. 141

Der Löslichkeitsparameter von Mischungen organischer Substanzen kann nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$\delta_M = \frac{x_1 V_1 \delta_1 + x_2 V_2 \delta_2}{x_1 V_1 + x_2 V_2}$$

V₁, V₂ Molvolumen der organischen Substanz 1 bzw. der organischen Substanz 2
x₁, x₂ = Molenbruch der organischen Substanz 1 bzw. der organischen Substanz 2.

Nach dem bisherigen Erkenntnisstand besteht der Bedarf nach einer Möglichkeit, die Größe der spezifischen Oberflächen latent poröser Adsorberpolymere durch Variation der inerten, organischen Substanzen oder Mischungen inerter, organischer Substanzen, schon vor Beginn der Dispersions- oder Suspensionspolymerisation gezielt einzustellen zu können. Dabei soll der Einfluß sowohl bekannter als auch bisher nicht verwendeter inerter, organischer Substanzen oder Mischungen inerter, organischer Substanzen auf die spezifische Oberfläche der latent poröse Adsorberpolymere vor Beginn der Dispersions- oder Suspensionspolymerisation bestimmbar sein. Aus dem Stand der Technik ergibt sich das Ziel der Erfindung.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von perlenförmigen, hochporösen Adsorberpolymeren, deren Größe der spezifischen Oberfläche schon vor Beginn der Dispersions- oder Suspensionspolymerisation einstellbar ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, auf der Basis eines Monomergemisches, bestehend aus Divinylbenzen (2 bis 80 Gewichtsprozent Divinylbenzen), Ethylvinylbenzen und anderen Monomeren in einer radikalischen Dispersions- oder Suspensionspolymerisation in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators und 0,5 bis 100 Volumenprozent, bezogen auf die Volumensumme des Monomergemisches, einer oder mehrerer inerter, organischer Substanzen, oder einem Gemisch inerter, organischer Substanzen, ein Verfahren zu entwickeln, welches der Zielstellung entspricht.

Es wurde ein Verfahren entwickelt, das sich von den bekannten Verfahren dadurch unterscheidet, daß zur Herstellung perlenförmiger, hochporöser Adsorberpolymere Wege beschritten werden, die es ermöglichen, vor der radikalischen Po-

lymerisation von Monomeren in der Dispersions- oder Suspensionspolymerisation durch gezielten Einsatz von geeigneten inerten, organische Substanzen oder Mischungen inerter, organischer Substanzen die Größe der spezifischen Oberfläche der Adsorberpolymere einzustellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das bereits bekannte Verfahren der Dispersions- oder Suspensionspolymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus Divinylbenzen (20 bis 80 Gew.-%), Ethylvinylbenzen und anderen Monomeren, wie z. B.

- Ethylenhalogenid-Derivate: Vinylchlorid, Vinylbromid, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid, Tetrafluorethylen, Chlortrifluorethylen, Vinylbenzylchlorid,
- Styren und Styren-Derivate: o-, m- und p-Methylstyren, o-, m- und p-Ethylstyren, o-, m- und p-Chlorstyren, m- und p-Bromstyren Cyanstyren, o-, m- und p-Aminostyren, Hydroxystyren
- Vinylketon-Derivate: Methylvinylketon, Phenylvinylketon, Divinylketon, Crotonaldehyd, Acrolein, Methacrolein, Dimethylketen
- Acrylamid- und Methacrylamid-Derivate: Acrylamid, N-(1,1-Dimethyl-3-oxobutyl)-acrylamid, Methacrylamid, Acrylpiperazin
- Acryl- und Methacrylnitril-Derivate: Acrylnitril, Methacrylnitril
- Divinylketon, Divinylether,
- Diphenylethylen, Vinylnaphthalin, Vinyltoluol, Divinyltoluol, Divinylxylen, Divinylnaphthalin, Trivinylbenzen, Divinyldiphenylether usw.

in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators wie z. B. 2,2'-Azo-di-isobutyronitril (AIBN) oder Dibenzoylperoxid und 0,5 bis 100 Volumenprozent, bezogen auf die Volumensumme des Monomerengemisches, einer inerten, organischen Substanz mit definierten Löslichkeitsparameter oder einer Mischung inerter, organischer Substanzen mit definierten Löslichkeitsparameter durchgeführt wird.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß die spezifische Oberfläche poröser Materialien ganz entscheidend von der Mischbarkeit mit Wasser und dem Löslichkeitsparameter der verwendeten inerten, organischen Substanzen in der Dispersions- oder Suspensionspolymerisation beeinflussbar ist.

Die spezifische Oberfläche der Adsorberpolymere läßt sich als Funktion des Löslichkeitsparameters der verwendeten inerten, organischen Substanzen darstellen (Fig. 1). Auf Grund dieser Korrelation sind Vorhersagen zum Einfluß, bisher nicht eingesetzter inerter, organischer Substanzen oder Mischungen inerter, organischer Substanzen auf die zu erwartende spezifische Oberfläche der Adsorberpolymere möglich.

Die aufgestellte Abhängigkeit läßt ferner die Schlußfolgerung zu, daß hohe spezifische Oberflächen der Adsorberpolymere in Gegenwart von inerten, organischen Substanzen oder Mischungen inerter, organischer Substanzen zu erwarten sind, deren Löslichkeitsparameter im Bereich von $7,5-10,0 \text{ cal}^{0,5} \text{ cm}^{-1,5}$ liegen. Mit dem neu entwickelten Verfahren konnten Adsorberpolymere mit spezifischen Oberflächen über $700 \text{ m}^2/\text{g}$ hergestellt werden.

Das neue Verfahren eröffnet erstmalig die Möglichkeit, in der radikalischen Dispersions- oder Suspensionspolymerisation auf der Basis eines Monomerengemisches, bestehend aus Divinylbenzen (2 bis 80 Gewichtsprozent Divinylbenzen), Ethylvinylbenzen und anderen Monomeren in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators und 0,5 bis 100 Volumenprozent, bezogen auf die Volumensumme des Monomerengemisches, einer oder mehrerer inerter, organischer Substanzen, oder einem Gemisch inerter, organischer Substanzen mit bekannten Löslichkeitsparameter, zu Adsorberpolymeren zu kommen, deren Größe der spezifische Oberfläche beliebig einstellbar ist und die ausgeprägte Adsorptionseigenschaften gegenüber vielen organischen Stoffen haben, sowie eine gute osmotische und mechanische Stabilität aufweisen.

Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne ihre Ansprüche einzuengen. Alle Prozentangaben sind Gewichtsprozente, wenn nicht anders angegeben.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem 250-ml-Sulfierkolben mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler werden 2,9 g NaCl und 0,25 g Hefe in 150 ml Wasser bei 40°C gelöst. Hierzu gibt man unter konstantem Rühren eine Lösung von 1 g AIBN, 13,5 ml Methylcyclohexan (Löslichkeitsparameter beträgt $7,8 \text{ cal}^{0,5} \text{ cm}^{-1,5}$) und 20 ml Monomermischung.

Als Monomermischung wird eine 80%ige Lösung von Divinylbenzen in Ethylvinylbenzen verwendet.

Man erhält eine Emulsion feiner Monomertröpfchen in Wasser, die man bei möglichst gleichbleibender Rührgeschwindigkeit auf 70°C erwärmt wird.

Nach etwa 1 bis 1,5 Stunden wird die Vernetzung sichtbar (Gelierung).

Nach 2 Stunden Rühren bei 70°C wird die Temperatur auf 80°C erhöht.

Man rührt noch 10 Stunden bei der entsprechenden Temperatur weiter und läßt danach unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlen.

Die Perlen werden abfiltriert, das Polymerisat zunächst mit Wasser und danach gegebenenfalls mit Methanol gewaschen. Die Waschlösung wird abgesaugt und das Polymerisat 24 Stunden im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet. Die spezifische Oberfläche des Polymerisats beträgt $525 \text{ m}^2/\text{g}$.

Beispiel 2

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird ein Polymerisat hergestellt, wobei aber anstelle von Methylcyclohexan, Essigsäurebutylester (Löslichkeitsparameter beträgt $8,5 \text{ cal}^{0,5} \text{ cm}^{-1,5}$) eingesetzt wurde.

Die spezifische Oberfläche des Polymerisats beträgt 656 m²/g.

Beispiel 3

- 5 Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird ein Polymerisat hergestellt, wobei aber anstelle von Methylcyclohexan, 10 ml Cyclohexan und 3,5 ml Heptan (Löslichkeitsparameter der Mischung beträgt 8,0 cal^{0,5} cm^{-1,5}) eingesetzt wurde.
Die spezifische Oberfläche des Polymerisats beträgt 684 m²/g.

Beispiel 4

- 10 Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird ein Polymerisat hergestellt, wobei aber anstelle von Methylcyclohexan, 4,5 ml Toluol und 9 ml Methylcyclohexan (Löslichkeitsparameter der Mischung beträgt 8,2 cal^{0,5} cm^{-1,5}) eingesetzt wurde.
Die spezifische Oberfläche des Polymerisats beträgt 704 m²/g.

Beispiel 5

- 15 Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird ein Polymerisat hergestellt, wobei aber anstelle von Methylcyclohexan, 11 ml Cyclohexan und 2,4 ml Decan (Löslichkeitsparameter der Mischung beträgt 7,9 cal^{0,5} cm^{-1,5}) eingesetzt wurde.
Die spezifische Oberfläche des Polymerisats beträgt 650 m²/g.

Beispiel 6

- 20 Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird ein Polymerisat hergestellt, wobei aber anstelle von Methylcyclohexan, Benzen (Löslichkeitsparameter beträgt 9,2 cal^{0,5} cm^{-1,5}) eingesetzt wurde.
Die spezifische Oberfläche des Polymerisats beträgt 620 m²/g.

Beispiel 7

- 30 Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird ein Polymerisat hergestellt, wobei aber anstelle von Methylcyclohexan, Toluol (Löslichkeitsparameter beträgt 8,9 cal^{0,5} cm^{-1,5}) eingesetzt wurde.
Die spezifische Oberfläche des Polymerisats beträgt 740 m²/g.

Patentansprüche

- 35 1. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von perlenförmigen, hochporösen Adsorberpolymeren, erhältlich durch radikalischen Polymerisation eines Monomerengemisches, bestehend aus Divinylbenzen (2 bis 80 Gewichtsprozent Divinylbenzen), Ethylvinylbenzen und anderen Monomeren in einer Dispersions- oder Suspensionspolymerisation in Gegenwart von mindestens einen Polymerisationsinitiator und 0,5 bis 100 Volumenprozent, bezogen auf die Volumensumme des Monomerengemisches, einer inerten, organischen Substanz mit definierten Löslichkeitsparameter oder einer Mischung inerter, organischer Substanzen mit definierten Löslichkeitsparameter.
- 40 2. Adsorberpolymere nach Anspruch 1, erhältlich dadurch, daß das durch radikalischen Polymerisation in der Dispersions- oder Suspensionspolymerisation eingesetzte Monomerengemisch, aus Divinylbenzen (2 bis 80 Gewichtsprozent Divinylbenzen), Ethylvinylbenzen und anderen Monomeren besteht.
- 45 3. Adsorberpolymere nach einem der Ansprüche 1 und 2, erhältlich dadurch, daß die radikalische Polymerisation in der Dispersions- oder Suspensionspolymerisation in Gegenwart von 0,5 bis 100 Volumenprozent, bezogen auf die Volumensumme des Monomerengemisches, einer inerten, organischen Substanz mit definierten Löslichkeitsparameter durchgeführt wird.
- 50 4. Adsorberpolymere nach einem der Ansprüche 1 und 2, erhältlich dadurch, daß die radikalische Polymerisation in der Dispersions- oder Suspensionspolymerisation in Gegenwart von 0,5 bis 100 Volumenprozent, bezogen auf die Volumensumme des Monomerengemisches, einer Mischung inerter, organischer Substanzen mit definierten Löslichkeitsparameter durchgeführt wird.
- 55 5. Adsorberpolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, erhältlich dadurch, daß die radikalische Polymerisation in der Dispersions- oder Suspensionspolymerisation in Gegenwart von 0,5 bis 100 Volumenprozent, bezogen auf die Volumensumme des Monomerengemisches, einer inerten, organischen Substanz mit einem Löslichkeitsparameter zwischen 6 und 12 cal^{0,5} cm^{-1,5} durchgeführt wird.
- 60 6. Adsorberpolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, erhältlich dadurch, daß die radikalische Polymerisation in der Dispersions- oder Suspensionspolymerisation in Gegenwart von 0,5 bis 100 Volumenprozent, bezogen auf die Volumensumme des Monomerengemisches, einer Mischung inerter, organischer Substanzen mit einem Löslichkeitsparameter zwischen 6 und 12 cal^{0,5} cm^{-1,5} durchgeführt wird.
7. Adsorberpolymere mit einer hohen spezifischen Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 6, erhältlich dadurch, daß die radikalische Polymerisation in der Dispersions- oder Suspensionspolymerisation in Gegenwart von 0,5 bis 100 Volumenprozent, bezogen auf die Volumensumme des Monomerengemisches, in Gegenwart einer inerten, organischen Substanz oder einer Mischung inerter, organischer Substanzen mit einem Löslichkeitsparameter zwischen 7, 5 und 10 cal^{0,5} cm^{-1,5} durchgeführt wird.

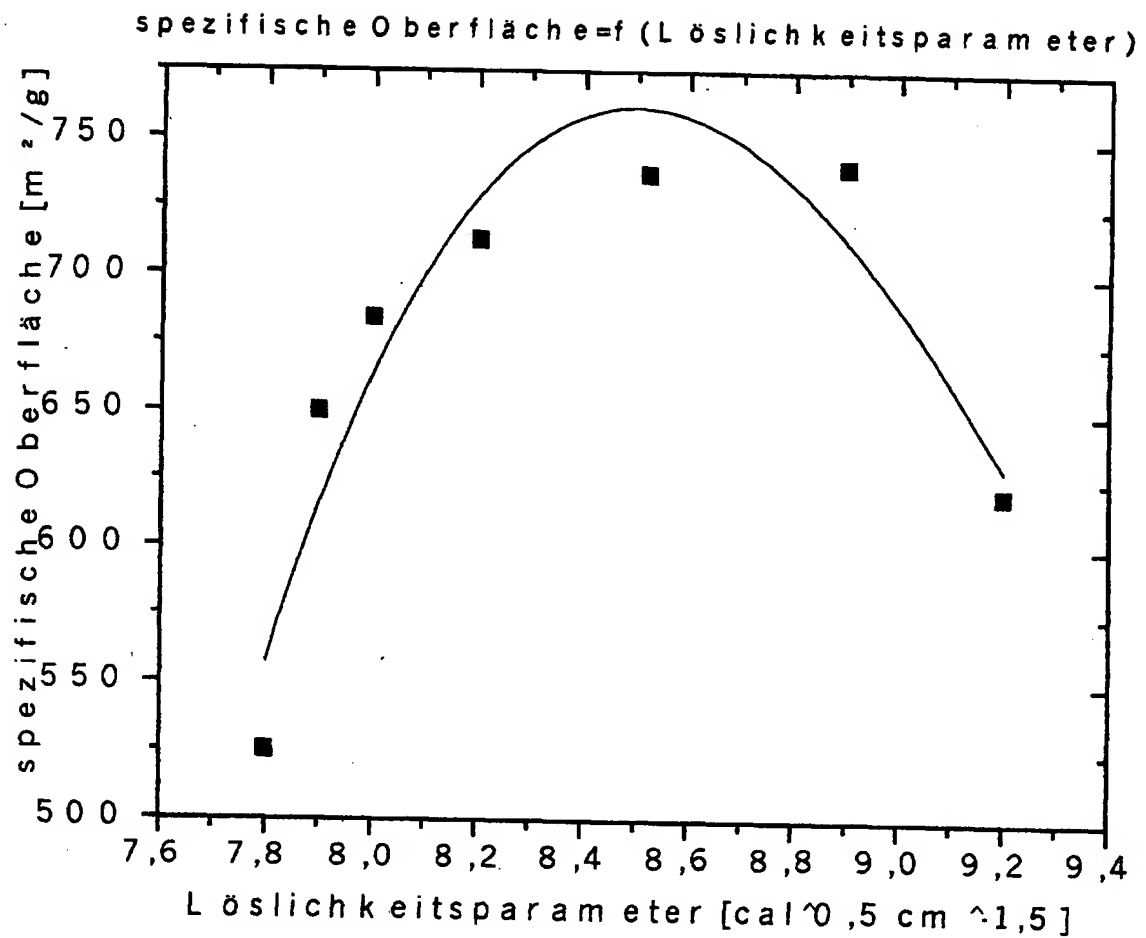


Fig.: Einfluß des Löslichkeitsparameters der inerten, organischen Substanzen auf die spezifische Oberfläche der Adsorberpolymere